BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DER KNALLSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

EINGEREICHT

VON

LOUIS SCHOLVIEN

AUS KÖSEN, PROV. SACHSEN.

LEIPZIG,

DRUCK VON METZGER & WITTIG.

1885.

Referent: Professor Dr. Jacobsen.

Vor einigen Jahren veröffentlichte E. Carstanjen in Gemeinschaft mit A. Ehrenberg[1]) eine Arbeit über Knallquecksilber, welche in der Absicht unternommen war, festzustellen, ob das darin angenommene Cyan mit einer Kohlenstoff- oder Stickstoffaffinität an das Kohlenstoffatom des Methans gebunden sei. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Carstanjen betheiligte ich mich an der Fortsetzung dieser Untersuchung, wobei besonders das Studium der Einwirkung verdünnter Säuren auf Knallnatrium in Aussicht genommen war. Leider setzte bereits beim Beginn unserer Versuche der Tod den Forschungen des Herrn Prof. Carstanjen ein Ziel, und mir fiel die Aufgabe zu, die Arbeit allein weiter zu führen. Ich wählte speciell die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Knallnatriumlösung zum Gegenstand eines genaueren Studiums. Ist auch mittlerweile die Frage, welche der Arbeit zu Grunde lag, durch A. Ehrenberg[2]) und E. Divers[3]) in dem Sinne beantwortet worden, dass Cyan in den Fulminaten überhaupt nicht vorhanden ist, so glaube ich doch, dass die Resultate meiner Versuche einiges Interesse bieten, um so mehr, als es gerade in diesem Theile der organischen Chemie noch sehr vieler Arbeit bedarf, um einigermassen Licht zu schaffen.

Knallnatrium und Schwefelsäure.

Während verdünnte Säuren auf die Fulminate der Schwermetalle in der Kälte nur äusserst schwierig einwirken, in der Wärme jedoch oder bei Anwendung concentrirter Säuren Hydroxylamin bilden, wird durch die Einwirkung

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **25**, 232.
[2]) Das. [2] **30**, 38 ff. [3]) Journ. chem. soc. **1884**, I, 13—19.

verdünnter Säuren auf lösliche Knallsäuresalze direct die freie Knallsäure abgeschieden. Dieselbe spaltet sich jedoch sehr schnell in zwei Säuren gleicher empirischer Zusammensetzung, von denen die eine, so lange nichts Näheres über ihre Constitution bekannt ist: Isocyanursäure, die andere: Isocyanilsäure genannt werden soll.

Zur Darstellung der Knallnatriumlösung wurde nach der Methode von Carstanjen und Ehrenberg[1]) gearbeitet: Eintragen von Natriumamalgam in Knallquecksilber. Das Verfahren, welches zur Entfernung aller Spuren Quecksilber aus der Lösung geraume Zeit in Anspruch nimmt, lässt sich abkürzen, wenn man die Umsetzung des Knallquecksilbers mittelst Natriumamalgam zuerst in einem Kolben bis zum Verschwinden des Knallquecksilbers vornimmt und darauf die meist gelb oder braun gefärbte noch quecksilberhaltige Flüssigkeit in einem starkwandigen Cylinder mit vierprocentigem Natriumamalgam, dem man noch das doppelte Gewicht Quecksilber zugesetzt hat, kräftig schüttelt. Es lässt sich so in sehr kurzer Zeit $^1/_2$ Kg. Knallquecksilber verarbeiten, und man erhält stets eine klare, farblose, quecksilberfreie Flüssigkeit ohne ammoniakalischen Geruch.

Lässt man die noch nicht völlig quecksilberfreie Flüssigkeit einige Zeit stehen, so scheiden sich, anscheinend bei bestimmter Concentration, oft kleine, glänzende, heftig explodirende Kryställchen ab, wahrscheinlich aus Knallquecksilbernatrium bestehend. Die erhaltene Menge war für eine eingehendere Untersuchung zu gering.

Zur Verarbeitung gelangte das Knackquecksilber in Portionen von circa. 200 Gramm. Es wurde mit ungefähr 800 Cm. Wasser übergossen und mit Natriumamalgam behandelt, bis durch Schwefelammonium kein Quecksilber mehr nachzuweisen war. Die Lösung wurde auf 1000 Ccm. verdünnt. Je 250 Ccm. dieser Flüssigkeit wurden nun zu 500 Ccm. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) allmählich und unter Abkühlung zugesetzt. Die Mischung färbt sich gelb oder rosenroth und riecht, besonders wenn nicht gut gekühlt

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 25, 232.

wird, stark nach Blausäure. Bei roth gefärbter Flüssigkeit verschwindet die Färbung nach kurzer Zeit und geht in gelb über. Das Gemisch wurde nun sofort mit Aether ausgeschüttelt und der Aether von der wässrigen Flüssigkeit möglichst schnell getrennt. In der Aetherlösung macht sich nach kurzer Zeit eine Temperaturerhöhung bemerkbar, welche oft so stark wird, dass der Aether ins Sieden geräth. Da nach dem Abdunsten ein fester Rückstand blieb, so wurde versucht, den Körper durch Abdestilliren des Aethers zu gewinnen. Bei diesem Versuch geschah es wiederholt, dass, nachdem zwei Drittel des Aethers abdestillirt waren, ein in der Retorte fest gewordener Rand sich unter Bildung einer grossen Menge rother Dämpfe fast explosionsartig zersetzte, trotzdem die Temperatur 40° kaum erreicht haben konnte. Der Versuch, den Aether durch Abblasen zu entfernen, musste bald unterlassen werden, da hierbei eine flüchtige Verbindung auftrat, die zwar nur einen schwach stechenden Geruch besass, aber die Augen und die Schleimhäute der Nase aufs Unerträglichste angriff. Es gelang auf keine Weise, dieses flüchtigen Körpers habhaft zu werden. Die Vermuthung, dass derselbe Cyansäure sei, bestätigte sich nicht; wenigstens wurde durch Auffangen des abdestillirten Aethers über Ammoniak und nachheriges Eindampfen kein Harnstoff erhalten. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieser Geruch, den auch Ehrenberg bei der Einwirkung trockener Salzsäure auf trockenes Knallquecksilber wahrnahm, der freien Knallsäure zukommt.

Die Aetherlösung wurde nun in einen Kolben gegeben, durch dessen dreifach durchbohrten Stopfen ein Thermometer eingesetzt und ein leicht verschiebbares Rohr bis auf die Oberfläche der Flüssigkeit geführt. Die dritte Oeffnung wurde mittelst Gummischlauchs mit dem oberen Theil eines Liebig'schen Kühlers verbunden, welcher durch eine luftdicht schliessende Vorlage mit einer Saugpumpe in Verbindung stand. Auf diese Weise wird sowohl ein Theil des Aethers wiedergewonnen, als auch die Verbreitung der flüchtigen und, wie es scheint, auch giftigen Verbindung in die Luft verhindert.

Im Anfang kann man die ätherische Lösung durch Einstellen in heisses Wasser im Sieden erhalten, muss jedoch das Ansetzen eines festen Randes verhindern. Ist ungefähr ein Drittel des Aethers verdampft, so erhält man die Temperatur auf ca. 30°, bis das Volumen noch den dritten Theil der ursprünglichen Flüssigkeit beträgt. Nun entfernt man das warme Wasser. Die Aetherlösung kühlt sich sehr schnell ab, und es scheidet sich in reichlicher Menge ein krystallinisches Produkt aus. Oft schiesst dasselbe in prachtvollen, grossen Krystallnadeln an. Man unterbricht alsdann das Durchsaugen von Luft, bringt die Krystallmasse auf ein Filter, lässt gut ablaufen und wäscht einige Male mit Aether nach, wobei allerdings ein kleiner Verlust entsteht. Auf die weitere Verarbeitung der Mutterlaugen, welche das zweite Spaltungsprodukt der Knallsäure, die Isocyanilsäure enthalten, soll weiter unten zurückgekommen werden. Der abdestillirte Aether roch schwach nach Blausäure, welche durch ihre bekannten Reactionen nachgewiesen wurde.

Isocyanursäure, $C_3N_3O_3H_3 + 3H_2O$.[1])

Die zwischen Fliesspapier abgepresste Substanz stellt einen weissen oder etwas gelblichen, in schönen Nadeln krystallisirten, geruchlosen Körper dar, welcher Lackmus röthet und kohlensaure Salze zersetzt, somit eine Säure ist. Dieselbe ist ziemlich unbeständig; schon nach kurzer Zeit färben sich die Krystalle gelb und riechen schwach nach Blausäure. Eine grössere Portion, welche circa zwölf Wochen gestanden hatte, zeigte sich sowohl im Aussehen als auch im chemischen Verhalten völlig verändert; ich werde später auf das entstandene Umsetzungsprodukt zurückkommen. Das frisch dargestellte Produkt löst sich leicht in Alkohol, Benzol, etwas schwerer in kaltem Wasser und Aether. In lauwarmem Wasser löst es sich leicht zu einer strohgelben Flüssig-

[1]) Eine Verwechselung der „Isocyanursäure“ mit der „Fulminursäure“ ist wohl ausgeschlossen, da die für letztere früher gebrauchte Bezeichnung „Isocyanursäure“ gegenwärtig aus der Literatur verschwunden ist.

keit, aus der es beim Erkalten in prachtvollen, glasglänzenden Nadeln krystallisirt. Beim Erhitzen färbt sich die wässrige Lösung dunkler und zersetzt sich schliesslich unter Gasentwicklung. Längere Zeit im Rohr auf 130° erhitzt, liefert die Lösung lediglich Kohlensäure und Ammoniak; Harnstoff oder Guanidin waren nicht nachzuweisen.

Die wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen prachtvoll zinnoberrothen, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen orangegelben, mit essigsaurem Blei einen schön citronengelben, mit schwefelsaurem Kupfer einen dunkelgrünen Niederschlag. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt die Säure und verbrennt mit ruhiger Flamme. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 81°. Da die Analysen der frisch dargestellten lufttrockenen Säure zu keinen übereinstimmenden Resultaten führten, so wurde die Substanz, nachdem sie längere Zeit über Schwefelsäure gestanden hatte, aus absolut wasserfreiem Aether, in dem sie sich schwer löste, umkrystallisirt. Die so gewonnene Säure stellte ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver dar, welches über Schwefelsäure nicht mehr an Gewicht verlor. Der Körper, welcher frisch bereitet bei 81° schmolz, war jetzt bei 105° noch nicht geschmolzen, explodirte jedoch bei 106°, und zwar so heftig dass von der geringen Menge das Oelbad und Thermometer zertrümmert wurden. Die Vermuthung, dass beim Umkrystallisiren aus trockenem Aether die Säure ihr Krystallwasser verloren habe, bestätigte sich. Ueber Schwefelsäure erfolgte die Entwässerung sehr langsam und unvollständig. Erst nach Verlauf von vier Monaten hatten 1,1275 Gr. der Säure 0,29 Gr. Wasser, also 25,7% verloren.

Die wasserfreie Säure bildet ein weisses, sowohl beim Erhitzen auf Platinblech, als auch bei starkem Reiben im Porzellanmöser explodirendes, im Uebrigen aber beständiges Pulver, das sich leicht in Alkohol, schwer in Aether löst.

Die Analysen der aus Aether umkrystallisirten wasserfreien Säure führten zu der einfachen Formel: HCNO.

Analysen:

0,2202 Grm. Substanz gaben 0,2252 Grm. CO_2 und 0,0546 Grm. H_2O, entsprechend 27,88 % C und 2,77 % H.

0,3671 Grm. Substanz gaben 0,3710 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. H_2O, entsprechend 27,6 % C und 2,64 % H.

0,1572 Grm. Substanz lieferten 43,4 Ccm. N bei 766 Mm. Bar. und 15°, entsprechend 32,6 % N.

	Berechnet für HCNO.	Gefunden. I.	II.
C	27,90 %	27,88	27,60
H	2,32 „	2,77	2,64
N	32,56 „	32,60	—

Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten und nur zwischen Fliesspapier abgepressten Säure ergab folgende Zahlen:

0,4078 Grm. Substanz gaben 0,2852 Grm. CO_2 und 0,1952 Grm. H_2O, entsprechend 19,07 % C und 5,3 % H.

Für $HCNO + H_2O$ berechnen sich 19,6 % C und 4,9 % H, so dass also der wasserhaltigen Säure die einfachste Formel $HCNO + H_2O$ zukommt. Ein eingehendes Studium ihrer Salze lehrt indess, dass die Molecularzusammensetzung der Säure der Formel $C_3N_3O_3H_3 + 3H_2O$ entspricht.

Verhalten der Isocyanursäure gegen Salzsäure.

Da Knallquecksilber, mit Salzsäure behandelt, Hydroxylamin liefert, so lag der Versuch nahe, auch das Verhalten der vorliegenden Säure gegen Salzsäure zu prüfen. Sie wurde deshalb mit concentrirter Salzsäure eingedampft. Die zurückbleibende Masse löste sich vollständig in kochendem absolutem Alkohol und krystallisirte beim Erkalten in der Form des salzsauren Hydroxylamins wieder aus. Der Schmelzpunkt von 151°, das charakteristische Verhalten gegen ammoniakalische Kupferlösung, sowie der schwarze Niederschlag, welcher entstand, wenn man die Lösung mit Quecksilberchlorid und Natronlauge versetzte, bewiesen zur Genüge, dass wirklich salzsaures Hydroxylamin vorlag.

Verhalten gegen Kalilauge.

Beim Erwärmen der Säure mit concentrirter Kalilauge tritt sehr bald der Geruch nach Ammoniak auf. Das sich entwickelnde Gas wurde in Salzsäure aufgefangen, die so erhaltene Flüssigkeit eingedampft, und die zurückbleibende

Salzmasse aus absolutem Alkohol einigemale umkrystallisirt. Das Salz bestand lediglich aus Chlorammonium.

0,4127 Grm. des daraus dargestellten Platinchloriddoppelsalzes lieferten 0,1801 Grm. Platin, entsprechend 43,6 % Chlorammoniumplatinchlorid verlangt 44,1 %.

Secundäres isocyanursaures Ammonium,

$$C_3N_3O_3H\begin{cases}NH_4\\NH_4\end{cases}.$$

Die Darstellung des Ammoniumsalzes durch Neutralisiren der Säure und Eindampfen gelang nicht, da sich die Flüssigkeit beim Erwärmen stets dunkler färbte und sich dabei zersetzte. Auch ein Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure wollte nicht gelingen. Es wurde daher die Säure in absolutem Alkohol gelöst und 12procentiges alkoholisches Ammoniak zugefügt. Sofort entstand ein reichlicher citronengelber Niederschlag, der, abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, ein hellgelbes amorphes Pulver darstellt. Dasselbe Salz entsteht auch, wenn man trockenes Ammoniakgas in die im Anfang erwähnte Aetherlösung (erhalten durch Ausschütteln der mit Schwefelsäure versetzten Knallnatriumlösung) einleitet.

Die Analyse des aus alkoholischer Säurelösung gefällten und über Schwefelsäure getrockneten Körpers führte zu folgenden Resultaten:

0,2254 Grm. Substanz gaben 0,1908 Grm. CO_2 und 0,1156 Grm. H_2O, entsprech. 23,1 % C und 5,7 % H.

0,3854 Grm. Subst. gaben 0,3228 Grm. CO_2 und 0,1976 Grm. H_2O entsprech. 22,83 % C und 5,70 % H.

0,1086 Grm. Subst. gaben 39,6 Ccm. N bei 16° und 757 Mm. Bar., entsprech. 42,3 % N.

0,2098 Grm. Subst. gaben 77,0 Ccm. N bei 16° und 752 Mm. Bar., entsprech. 42,3 % N.

	Berechnet für $C_3N_3O_3H(NH_4)_2$.	Gefunden. I.	II.
C	22,7 %	23,1	22,83
H	5,5 „	5,7	5,70
N[1])	42,8 „	42,3	42,30

[1]) Die geringe Differenz der für Kohlenstoff und Stickstoff gefundenen Zahlen mit den für die Formel berechneten ist darauf zurück-

Auf dem Platinblech verbrennt das isocyanursaure Ammonium mit ruhiger Flamme, ohne zu schmelzen. Mit Schwermetallen giebt die wässrige Lösung, ebenso wie die freie Säure, unlösliche Niederschläge.

In Wasser löst sich das Salz zu einer strohgelben Flüssigkeit, welche sich aber sehr schnell, auch in der Kälte, dunkler färbt und Ammoniak entwickelt. Wird die Lösung erhitzt, so tritt unter Entwicklung grosser Mengen von Ammoniak und von Kohlensäure Zersetzung ein. Dieselbe scheint je nach der Concentration der Lösung verschieden zu verlaufen. Einmal konnte durch Eindampfen der zersetzten Lösung, schwaches Ansäuern mit Salzsäure und Versetzen mit Goldchloridlösung Guanidin nachgewiesen werden, indem nach kurzer Zeit die prachtvollen, charakteristischen Nadeln von Guanidin-Goldchlorid sich bildeten. Die Zersetzung erfolgt in diesem Falle jedenfalls im Sinne der Gleichung:

$$C_3N_3O_3H(NH_4)_2 + H_2O = CN_3H_5 + 2NH_3 + 2CO_2$$

Harnstoff, der sich nach der Formel:

$$C_3N_5O_3H_9 + 2H_2O = CO(NH_2)_2 + 2CO_2 + 3NH_3$$

hätte bilden können, wurde in keinem Falle nachgewiesen.

Primäres isocyanursaures Ammonium, $C_3N_3O_3H_2NH_4$.

Lässt man die kalt bereitete, wässrige Lösung des secundären Salzes stehen, so beginnt nach einiger Zeit unter Dunkelfärbung und Ammoniakabgabe eine Ausscheidung kleiner, glänzender, harter Krystalle, welche sich fest an die Gefässwandung anlegen. Schneller erfolgt die Krystallisation beim Reiben mit einem Glasstab. Bei ungestörter Krystallisation sind die Kryställchen wohl ausgebildet und ist die Krystallform eine Combination von Mikro- und Makrodoma mit basischem Pinakoïd.

---

zuführen, dass das Salz beim Stehen an der Luft oder über Schwefelsäure langsam Ammoniak abgiebt. Analysen von Salzen, welche längere Zeit über Schwefelsäure gestanden hatten, zeigten noch grössere Zahlenunterschiede.

Durch Auswaschen mit Wasser kann der darin unlösliche Körper leicht rein erhalten werden. Durch Kochen mit Wasser erleidet das Salz dieselbe Zersetzung wie das secundäre; es löst sich unter Entwicklung von Ammoniak und Kohlensäure zu einer gelben, nicht wieder krystallisirenden Flüssigkeit. Getrocknet stellt es ein weisses oder etwas gelbliches Pulver dar, das auf dem Platinblech ruhig und ohne zu schmelzen verbrennt.

Analysen:

0,2822 Grm. Subst. gaben 0,2578 Grm. CO_2 und 0,1152 Grm. H_2O, entsprech. 24,9 % C und 4,54 % H.

0,258 Grm. Subst. gaben 84,4 Ccm. N bei 15° und 762 Mm. Bar., entsprech. 0,0991 Grm. N oder 38,4 %.

	Berechn. für obige Formel.	Gefunden.
C	24,66 %	24,90
H	4,11 „	4,54
N	38,36 „	38,40

Isocyanursaures Methylamin $C_3N_3O_3H \begin{cases} NH_3 . CH_3 \\ NH_3 . CH_3 \end{cases}$.

Das Methylaminsalz, das gleichfalls nicht durch Sättigen der Säure mit wässrigem Methylamin erhalten werden kann, wurde analog dem Ammoniumsalz gewonnen. Die alkoholischen Lösungen müssen indess etwas concentrirter genommen werden. Nach einiger Zeit fällt das Salz in schön gelben, kleinen Nadeln aus. Im Aussehen und in seinem sonstigen Verhalten ähnelt es ganz dem Amoniumsalz, unterscheidet sich jedoch dadurch von letzterem, dass beim Stehen der wässrigen Lösnng keine Ausscheidung eines Monomethylaminsalzes erfolgt.

0,1690 Grm. Subst. lieferten 52,6 Ccm. N bei 13° und 759 Mm. Bar., entsprech. 0,06208 Grm. N oder 36,73 %.

Berechnet für $C_3N_3O_3H . (NH_3 . CH_3)_2$ an N = 36,65 %.

Isocyanursaures Kalium, $C_3N_3O_3K_3$.

Das Salz kann ebenfalls nur auf dieselbe Weise wie das Ammoniumsalz dargestellt werden, d. h. durch Mischen einer alkoholischen Säurelösung mit alkoholischer Kalilauge.

Getrocknet ist es schön gelb, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Merkwürdigerweise wird in diesem Falle nicht (wie bei der Bildung des Ammoniumsalzes) ein secundäres, sondern ein tertiäres Salz erhalten.

0,3760 Grm. Subst. gaben 0,3442 Grm. KCl, entsprech. 48,00 % K.
0,4030 „ „ „ 0,3700 „ „ „ 48,10 „ „
0,2328 „ „ „ 0,2118 „ „ „ 47,70 „ „

Berechnet für $C_3N_3O_3K_3$ an K 48,1 %.

Die Kaliumbestimmungen wurden durch Eindampfen des Salzes mit Königswasser ausgeführt.

Isocyanursaures Blei, $C_3N_3O_3HPb + H_2O$.

Dasselbe wird durch Fällen der wässrigen Säurelösung mit einer Lösung von essigsaurem Blei erhalten. Der ausgewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag stellt ein schön citronengelbes, beim Erhitzen schwach verpuffendes Pulver dar, gänzlich unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in kochendem Wasser. Ueber Schwefelsäure verliert das Salz sein Krystallwasser nicht. Durch Erwärmen auf circa 70° tritt Zersetzung ein, wobei es sich braun färbt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,509 Grm. Subst. gaben 0,4348 Grm. $PbSO_4$, entspr. 58,3 % Pb.
0,4388 „ „ „ 0,3752 „ „ „ 58,3 „ „
0,3018 „ „ „ 0,2593 „ „ „ 58,8 „ „
1,5824 „ „ „ 0,5820 „ CO_2 und 0,1290 Grm. H_2O. entsprech. 10,05 % C und 0,908 % H.
0,1484 „ „ „ 14,7 Ccm. N bei 10° und 753 Mm. Bar., entsprech. 11,7 % N.
0,4058 „ „ „ 41,8 Ccm. N bei 11° und 738 Mm. Bar., entsprech. 11,89 % N.

	Berechnet für obige Formel.	Gefunden. I.	II.
Pb	58,70 %	58,30	58,80
C	10,20 „	10,05	—
H	0,85 „	0,908	—
N	11,90 „	11,70	11,89

Isocyanursaures Silber, $C_3N_3O_3H.Ag_2 + H_2O$.

Versetzt man die wässrige Lösung der Säure mit einer Lösung von salpetersaurem Silber, so scheidet sich sofort ein prachtvoll zinnoberrother, gallertartiger Niederschlag ab, welcher, gut ausgewaschen und getrocknet, ein zinnoberrothes oder ziegelrothes Pulver darstellt. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es ziemlich heftig, ebenso beim Reiben im Mörser. Eine grössere Portion, zum Glück noch theilweise feucht, explodirte beim Zerreiben, eine andere, kleinere Portion beim Versuch, sie im Luftbade zu entwässern, und zwar bei ungefähr 86°. In kaltem Wasser ist das Salz so gut wie unlöslich, in kochendem sehr schwer löslich. Aus heisser Lösung krystallisirt es beim Erkalten wieder aus und zwar in mikroskopisch kleinen, sechsseitigen Tafeln, deren Seiten so stark gekrümmt sind, dass der Krystall die Form einer Scheibe besitzt. In Ammoniak oder Salpetersäure ist das Salz leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Säuren, resp. Alkalien wieder gefällt. Mit Salzsäure eingedampft, liefert das isocyanursaure Silber ebenso, wie die freie Säure, salzsaures Hydroxylamin. Wird das bei der Darstellung des Salzes erhaltene Filtrat vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt, so erhält man abermals einen, diesmal orangegelben Niederschlag, jedenfalls weil die freigewordene Salpetersäure einen Theil des in Säuren löslichen Silbersalzes gelöst hatte. Merkwürdigerweise zersetzt sich dieser Niederschlag sehr schnell unter Schwarzfärbung, und gelang es nie, ihn unzersetzt trocken zu erhalten.

Wird zur Darstellung des Silbersalzes eine alkoholische Säurelösung und eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silber genommen, so liefert das Filtrat mit alkoholischem Ammoniak ebenfalls wieder den orangegelben Niederschlag, der sich in diesem Falle nicht zersetzt, auch beim Kochen mit Wasser ziemlich beständig ist. Die Silberbestimmung dieses Salzes ergab 50,5% Silber, wonach man den Niederschlag wohl als Gemisch eines secundären und eines primären Salzes ansehen kann. Da die Analysen der verschiedenen Silbersalze sehr oft eine geringere Menge Silber

ergaben, als für secundäres Salz verlangt wird, so ist wohl anzunehmen, dass bei der Darstellung geringe Mengen eines primären oder sauren Salzes mit entstehen und sich dem secundären Salz beimischen.

Die Silberbestimmungen in den auf verschiedene Weise dargestellten Salzen ergaben folgende Zahlen:

Silbersalz aus wässriger Säurelösung:

1. { 0,5188 Grm. Subst. gaben 0,3914 Grm. AgCl, entspr. 56,78 % Ag.
   { 0,3786 „ „ „ 0,2862 „ „ „ 56,8 „ „
2. { 0,6600 „ „ „ 0,5119 „ „ „ 59,2 „ „
   { 0,4042 „ „ „ 0,3212 „ „ „ 59,7 „ „
3. 0,5572 „ „ „ 0,4512 „ „ „ 60,9 „ „

Silbersalz aus alkoholischer Säurelösung und alkoholischer Silberlösung:

4.[1] { 0,4064 Grm. Subst. gaben 0,3314 Grm. AgCl, entspr. 61,1 % Ag.
      { 0,3204 „ „ „ 0,2594 „ „ „ 61,0 „ „

Silbersalz aus der Mutterlauge von 4. und alkoholischem Ammoniak:

0,3848 Grm. Subst. gaben 0,2602 Grm. AgCl, entspr. 50,8 % Ag.
0,5379 „ „ „ 0,3610 „ „ „ 50,5 „ „

Berechnet für $C_3N_3O_3HAg_2$ = 62,9 % Ag.
„ „ $C_3N_3O_3H.Ag_2 + H_2O$ = 60,0 „ „
„ „ $C_3N_3O_3H_2Ag$ = 45,7 „ „

Einwirkung von Jodäthyl auf isocyanursaures Silber.

Die Resultate dieser Untersuchung sind wenig befriedigend, da die bei der Einwirkung von Jodäthyl auf isocyanursaures Silber entstehenden Produkte auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnten und eine Trennung und Reinigung nur unvollständig gelang. Ausserdem scheinen, wie das Auftreten von Kohlensäure beweist, tiefer gehende Zersetzungen stattzufinden. Es sollen die Resultate daher hier nur kurz angeführt werden. Die Einwirkung des Jodäthyls verläuft ziemlich stürmisch, und wurde dasselbe zur

[1]) Das Silbersalz zur Analyse 4. wurde nachträglich bei 75° getrocknet und ergab unter Berechnung des Wasserverlustes 63,4 und 63,0 % Silber, also Zahlen, welche dem wasserfreien Salze sehr nahe kommen.

Mässigung der Reaction mit dem gleichen Volumen Aether verdünnt. Durch Auswaschen des entstandenen Jodsilbers mit Alkoholäthergemisch wurde ein braunes, stark nach einem Carbylamin riechendes Filtrat und durch Abdampfen desselben eine dunkelgefärbte, halbflüssige, harzige Masse erhalten. Dieselbe wurde mit Aether ausgewaschen und der Aether verdampft, wobei es einmal gelang, aus der nach dem Verdampfen des Aethers verbleibenden heller gefärbten Masse kleine Krystallnadeln zu erhalten, welche sich durch Absaugen auf einer Gypsplatte und Umkrystallisiren aus Alkohol weiter reinigen liessen. Der Körper stellte so kleine, schuppige, fast farblose Krystalle dar, deren Schmelzpunkt bei 55°—56° lag. Sie verbrannten auf dem Platinblech ohne Rückstand. In Ammoniak lösten sie sich leicht, und hinterliess diese Lösung beim Verdampfen eine weisse, schön krystallisirende, bei 106° schmelzende Masse. Zu einer Analyse war die Menge zu klein, und gelang es auch bei oft wiederholten Versuchen auf keine Weise, den Körper wieder zu erhalten.

Die nach dem Auswaschen mit Aether verbleibende Masse, welche sich leicht in Alkohol löste, durch Aether aber wieder gefällt wurde, wurde durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung, sowie durch öfter wiederholtes Auflösen in Alkohol und wieder Ausfällen mit Aether zu reinigen versucht. Man erhielt so eine halbflüssige, gelbbraune Masse von eigenthümlich gewürzhaftem Geruch, welche mit Salzsäure eingedampft Hydroxylamin, mit Kalilauge erhitzt, neben Ammoniak, Aethylamin lieferte.

Da die bei der Analyse erhaltenen Zahlen sich nicht allzuweit von den für einen wasserhaltigen Diäthyläther der Formel $C_3N_3O_3H\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} + 2H_2O$ berechneten entfernen, so seien einige dieser Analysen hier angeführt:

0,4572 Grm. Substanz gaben 0,6240 Grm. CO_2 und 0,3076 Grm. H_2O, entsprech. 37,2 % C und 7,48 % H.

0,3938 Grm. Substanz gaben 0,5362 Grm. CO_2 und 0,2652 Grm. H_2O, entsprech. 37,1 % C und 7,48 % H.

0,2207 Grm. Substanz lieferten 39 Ccm. N bei 14° und 743 Mm. Bar., entsprech. 20,3 % N.

	Berechnet	Gefunden	
$C_3N_3O_3H(C_2H_5)_2 + 2H_2O$.		I.	II.
C	38,00 %	37,20	37,10
H	7,24 „	7,48	7,48
N	19,00 „	20,30	—

Umsetzungsprodukt der Isocyanursäure.

Wie schon oben erwähnt, erleidet die Isocyanursäure bei längerer Aufbewahrung eine Veränderung. Eine grössere Menge der wasserhaltigen Säure, welche in einem verschlossenen Glase ein Vierteljahr gestanden hatte, gab mit salpetersaurem Silber in wässriger Lösung nicht mehr den rothen, sondern einen weissen, mit schwefelsaurem Kupfer einen dunkelgrünen, mit essigsaurem Blei und salpetersaurem Quecksilberoxyd keinen Niederschlag. Zur Reinigung wurde der Körper mit Wasser ausgewaschen und wiederholt aus siedendem Wasser, durch welches er nicht zersetzt wird, umkrystallisirt, bis er mit schwach ammoniakalischer Kupferlösung keine Fällung mehr gab, also frei von Isocyanursäure war. Der Körper stellt so ein weisses oder gelbliches, klein krystallinisches Produkt von saurer Reaction dar, mit Alkalien und einigen Metallen Salze bildend. Er ähnelt sehr der von Ehrenberg[1]) dargestellten Isofulminursäure, unterscheidet sich jedoch von derselben durch seine geringere Löslichkeit in Wasser, sowie dadurch, dass er in der Hitze schmilzt und mit Wasser krystallisirt. Ich nenne ihn, indem ich mit Zustimmung Ehrenberg's die von diesem beschriebene Säure als α-Isofulminursäure bezeichne,

β-Isofulminursäure, $C_3N_3O_3H_3$.

Die Säure löst sich in 32 Thle. Wasser von 10° und 15,2 Thle. Alkohol (95procentig) von 15° und krystallisirt aus Wasser bei langsamem Erkalten in kleinen, glasglänzenden Nadeln. Sie verträgt längeres Erhitzen auf 100°, verbrennt auf dem Platinblech ruhig mit weisser Flamme und krystallisirt mit Wasser. 1,4014 Grm. verloren, bei 100° getrocknet, 0,3634 Grm. an Gewicht, was einem

[1]) Ehrenberg, Journ. f. prakt. Chem. [2] **30**, 55.

Wassergehalt von 25,9 % entspricht. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 188°, die wasserfreie unter Zersetzung bei 196°. Durch Salzsäure, selbst durch concentrirte, wird sie nicht verändert. Mit salpetersaurem Silber giebt die Säure einen weissen, mit schwefelsaurem Kupfer einen hellgrünen, schweren Niederschlag, mit essigsaurem und basisch essigsaurem Blei, ebenso mit Quecksilberchlorid keine Fällung, mit ammoniakalischer Kupferlösung, auch nach tagelangem Stehen, kein schwerlösliches Salz.

Analysen der wasserfreien Säure:

0,3270 Grm. Subst. gaben 0,3408 Grm. CO_2 und 0,0770 Grm. H_2O, entsprech. 28,4 % C und 2,62 % H.

0,1942 Grm. Subst. gaben 55,6 Ccm. N bei 13° und 732 Mm. Bar., entsprech. 32,57 % N.

Berechnet für $H_3C_3N_3O_3$.		Gefunden.
C	27,90 %	28,40
H	2,32 „	2,62
N	32,56 „	32,57

Da, wie oben bemerkt, die Säure mit 25,9 % Wasser krystallisirt, so kommen auf je 2 Moleküle 5 Moleküle Wasser.

β-Isofulminursaures Ammonium, $C_3N_3O_3H_2.NH_4$.

Dasselbe wurde erhalten durch Eindampfen der Säure mit Ammoniak. Es bildet ein weisses, in Wasser sehr leicht lösliches und daraus in Nadeln krystallisirendes Salz. Mit salpetersaurem Silber und schwefelsaurem Kupfer giebt es dieselben Niederschläge wie die freie Säure.

0,2378 Grm. Subst. lieferten 75,4 Ccm. N bei 10° und 763 Mm. Bar., entsprech. 38,12 % N.

Für $C_3N_3O_3H_2.NH_4$ berechnen sich 38,36 % N.

β-Isofulminursaures Silber, $C_3N_3O_3H_2.Ag$.

wurde dargestellt durch Fällen der wässrigen Säurelösung mit einer Lösung von salpetersaurem Silber und verhält sich genau wie Ehrenberg's α-isofulminursaures Silber. In kaltem Wasser fast ganz unlöslich, wird es von kochendem Wasser etwas gelöst, worauf es beim Erkalten sich in kleinen Nadeln wieder ausscheidet. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es schwach. Mit Jodäthyl reagirt es nicht.

0,3570 Grm. Subst. gaben 0,2154 Grm. AgCl oder 0,16216 Grm. Ag, entsprechend 45,42 %.

0,3960 Grm. Subst. gaben 0,2394 Grm. AgCl oder 0,1802 Grm. Ag, entsprechend 45,50 %.

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	45,7 %	45,42 und 45,5

Das auf dieselbe Weise mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer erhaltene Kupfersalz ist grünlich weiss, krystallinisch, in kaltem Wasser völlig unlöslich.

β-Isofulminursaures Barium, $(C_3N_3O_3H_2)_2Ba$,

wird leicht erhalten durch Kochen der wässrigen Säurelösung mit kohlensaurem Barium. War die Lösung concentrirt, so krystallisirt das Salz beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, sehr schön ausgebildeten, rhombischen Tafeln. Die von Ehrenberg beschriebene „wetzsteinartige" Form habe ich nicht beobachten können.

0,3714 Grm. Subst. gaben 0,2170 Grm. $BaSO_4$ oder 0,1276 Grm. Ba, entsprechend 34,36 %.

Berechnet an Ba für obige Formel sind 34,86 %.

Die weitere Verarbeitung der bei Darstellung der Isocyanursäure verbleibenden ätherischen Mutterlaugen ergab einen Körper von der empirischen Zusammensetzung HCNO, von schwach sauren Eigenschaften, der in der Bildung seines allerdings unbeständigen Silbersalzes der Liebig'schen Cyanilsäure[1]) ähnelt, weshalb ich ihn vorläufig Isocyanilsäure nennen werde. Festzustellen bleibt, ob beide Körper thatsächlich in näherer Beziehung zu einander stehen.

Werden die ätherischen Mutterlaugen der freiwilligen Verdunstung überlassen, so resultirt ein Rückstand, welcher sich nur theilweise in kaltem oder lauwarmem Wasser löst. Im Verlauf der Arbeiten erwies es sich als praktisch und die Ausbeute vermehrend, wenn man den Mutterlaugen etwas Wasser zusetzte und den Aether über dem Wasser verdunsten liess. Die in Wasser leicht löslichen Körper, unter

[1]) Ann. Chem. Pharm. **10**, 34.

denen jedenfalls Isocyanursäure vorherrscht, blieben dann gelöst und liessen sich leichter entfernen. Das Gemisch von Wasser und Mutterlaugen wurde vor der Verarbeitung stets ein bis zwei Tage stehen gelassen. Die Reindarstellung der Isocyanilsäure erfordert einige Uebung und Aufmerksamkeit.

Nachdem die wässrige Lösung von dem Ungelösten getrennt ist, wird mit kaltem Wasser einmal nachgewaschen, der Rückstand in einen Kolben gegeben und mit ungefähr dem gleichen Gewicht Wasser gelinde, höchstens auf 40° erwärmt, worauf man abgiesst und das Auslaugen mit Wasser nochmals wiederholt, indem man die Temperatur schon auf 50° erhöht. Erhitzt man gleich zum Kochen, so tritt fast stets unter Braunfärbung eine Reaction ein, und beim Erkalten findet keine Krystallisation statt. Aus der abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt gewöhnlich schon eine geringe Menge des Körpers aus. Den Rückstand kann man mit einer neuen Portion Wasser schon bis 80° erhitzen, die Lösung abgiessen und hierauf den Rest der festen Produkte mit Wasser bis zur Lösung kochen und filtriren. Nach dem Erkalten wird von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirt und einige Male umkrystallisirt, bis Silberlösung keine Trübung (von isocyanursaurem Silber) mehr giebt.

Die so erhaltene reine

Isocyanilsäure, HCNO,

besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. Beim langsamen Erkalten bilden sich schöne weisse, glänzende Nadeln, bei gestörter Krystallisation kleine, harte Krystalle. Getrocknet stellt der Körper ein weisses, grobkrystallinisches Pulver dar. Auf dem Platinblech verbrennt er ohne vorher zu schmelzen ruhig und ohne Rückstand. Während er in kochendem Wasser sehr leicht löslich ist, bedarf er 400 Theile Wasser von 20° zur Lösung. Von Alkohol und Aether wird er leicht aufgenommen. Gegen Lackmuspapier reagirt die Substanz schwach sauer. Aus concentrirter Salzsäure krystallisirt sie unverändert aus. Mit Silber-, Kupfer-, Blei- oder Quecksilbersalzen giebt die wässrige Lösung keine Fällung, wohl aber entsteht mit Silberlösung bei vorsichtigem

Zusatz von Ammoniak ein orangegelber, dem isocyanursauren Silber ähnlicher Niederschlag, der sich jedoch sehr schnell unter Schwarzfärbung verändert. Der Versuch, den Niederschlag unzersetzt dadurch zu erhalten, dass man die Körper in alkoholischer Lösung, statt in wässriger, zusammenbrachte, ergab dasselbe ungünstige Resultat. Ein Salz auf dieselbe Weise, wie das Ammonium- oder Kaliumsalz der Isocyanursäure durch Mischen alkoholischer Lösungen darzustellen, misslang ebenfalls. Alkoholisches Ammoniak erzeugte in der alkoholischen Lösung des Körpers gar keinen, alkoholische Kalilauge einen gelben Niederschlag, der sich aber ebenfalls sehr schnell unter Braunfärbung zersetzte. Es musste daher von der Untersuchung dieser Niederschläge abgesehen werden.

Analysen der Säure:

0,3250 Grm. Subst. gaben 0,3310 Grm. CO_2 und 0,0722 Grm., entsprechend 27,77 % C und 2,46 % H.

0,7124 Grm. Subst. gaben 0,7228 Grm. CO_2 und 0,1704 Grm. H_2O, entsprech. 27,66 % C und 2,64 % H.

0,1299 Grm. Subst. gaben 37 Ccm. N bei 20,5° und 754 Mm. Bar., entsprech. 0,04199 Grm. N oder 32,3 %.

0,1248 Grm. Subst. gaben 36 Ccm. N bei 22° und 754 Mm. Bar., entsprech. 0,04045 Grm. N oder 32,4 %.

0,1286 Grm. Subst. gaben 36 Ccm. N bei 18° und 763 Mm. Bar., entsprech. 0,041749 Grm. N oder 32,46 %.

	Berechnet für HCNO.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	27,90 %	27,77	27,66	—
H	2,32 „	2,40	2,64	—
N	32,56 „	32,30	32,40	32,46

Einwirkung von Kalilauge auf Isocyanilsäure.

Eine sehr bemerkenswerthe Zersetzung erfährt die Säure unter dem Einfluss von concentrirter Kalilauge. Beim Erhitzen mit derselben erhält man zuerst eine gelbe Lösung, welche sich bei weiterem Erhitzen plötzlich dunkler färbt und schliesslich eine prachtvoll intensiv roth-violette Farbe annimmt. Bei fortgesetztem Erhitzen tritt Ammoniakentwicklung ein. Fügt man nach dem Erkalten Alkohol zu,

so wird eine roth-violette Substanz niedergeschlagen, und zwar so vollständig, dass die darüber stehende Flüssigkeit farblos oder nur schwach röthlich erscheint. Geringe Mengen des niedergeschlagenen Körpers färben grosse Mengen Wasser prachtvoll roth. Die wässrige Lösung giebt mit den meisten Schwermetallen gefärbte Niederschläge, mit Chlorbarium eine roth-violette Fällung, dem violursauren Barium ähnlich. Um für Analysen reine Substanz zu erhalten wurde eine grössere Menge der Isocyanilsäure (10 Grm.) mit concentrirter Kalilauge erhitzt, bis sich die Lösung dunkelroth-violett färbte. Beim Erwärmen ist etwas Vorsicht nöthig, da die Reaktion so heftig werden kann, dass die Kalilauge aus dem Kölbchen herausgeschleudert wird. Nach dem Erkalten wurde mit absolutem Alkohol (circa 800 Grm.) vermischt und unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden bei Seite gestellt. Während dieser Zeit schied sich das dunkel-violette Kaliumsalz vollständig aus und setzte sich fest an die Gefässwandungen an, so dass die darüber schwimmende Flüssigkeit leicht abgegossen werden konnte. Nachdem noch mit Alkohol nachgewaschen war, wurde in Wasser gelöst, mit Chlorbariumlösung gefällt, der entstandene gallertartige Niederschlag auf einem Filter gesammelt und gehörig mit warmen Wasser ausgewaschen, bis Chlor nicht mehr nachweisbar war.

Durch Schütteln des ausgewaschenen, noch feuchten Salzes mit einer zur Zersetzung ungenügenden Menge einer Lösung von schwefelsaurem Natrium konnte eine Lösung des reinen Natriumsalzes erhalten werden. Je ein Theil dieser Natriumsalzlösung wurde, zwecks Darstellung des festen Natriumsalzes, des Barium- und des Bleisalzes, mit Alkohol, mit Chlorbariumlösung und mit einer Lösung von essigsaurem Blei gefällt, die Niederschläge gewaschen und getrocknet.

Das so dargestellte Natriumsalz ist dunkel-violett, etwas hygroskopisch (weniger, als das Kaliumsalz), in Wasser mit schön rother Farbe sehr leicht löslich. Das Bariumsalz und das Bleisalz, welche in Wasser fast ganz unlöslich und hellroth-violett gefärbt sind, explodiren beim Erhitzen auf dem Platinblech sehr heftig.

Das Bleisalz wurde zur Analyse verwendet, welche folgende Zahlen ergab:

0,3054 Grm. Substanz gaben 0,2894 Grm. $PbSO_4$, entsprechend 64,7 % Pb.

0,4446 Grm. Substanz gaben 0,4232 Grm. $PbSO_4$, entsprechend 64,97 % Pb.

0,569 Grm. Subst. gaben 0,1830 Grm. CO_2 und 0,036 Grm. H_2O, entsprech. 8,77 % C und 0,704 % H.

0,3480 Grm. Subst. gaben 0,1150 Grm. CO_2, entsprech. 9,0 % C und 0,8 % H.

0,3626 Grm. Substanz gaben 25,4 Ccm. N bei 12° und 763 Mm Druck, entsprech. 0,003025 Grm. N oder 8,34 %.

Es sind dies Zahlen, welche einem Körper der Formel $C_5H_4Pb_2N_4O_6$ nahezu entsprechen.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.
Pb	65,60 %	64,70	64,97
C	9,50 „	8,77	9,00
H	0,63 „	0,704	0,80
N	8,90 „	8,34	—

Unter der Annahme, dass in dem Bleisalz die beiden Atome Blei vier Atome Wasserstoff substituiren, ergiebt sich für den metallfreien Körper die Formel $C_5H_8N_4O_6$, wonach derselbe der von Städeler[1]) und Strecker[2]) beschriebenen „Uroxansäure“ isomer ist. Die Bildung eines gefärbten Kaliumsalzes, sowie die Eigenschaft, vier, durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome zu besitzen, beweist zur Genüge, dass Uroxansäure nicht vorliegt.

Näheren Aufschluss über die Constitution dieses Körpers zu geben, ist mir vorläufig nicht möglich; es sei nur die Vermuthung ausgesprochen, dass er in naher Beziehung zur Harnsäuregruppe steht.

„Freie Knallsäure“ aus Knallnatrium und Schwefelsäure.

Der Beweis, dass durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Knallnatriumlösung wirklich freie Knallsäure ent-

[1]) Städeler, Ann. Chem. Pharm. **78**, 286.

[2]) Strecker, das. **155**, 177.

steht, und dass sich dieselbe in die beschriebenen beiden Körper, die Isocyanursäure und die Isocyanilsäure spaltet, wird durch folgenden Versuch erbracht. Wird die möglichst schnell bereitete Mischung von Knallnatriumlösung und Schwefelsäure sofort mit Aether behandelt, die Aetherlösung schnell abgehoben und ein Theil derselben sogleich mit einer wässrigen Silberlösung geschüttelt, so erhält man einen weissen Niederschlag. Derselbe, auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet zeigt alle Eigenschaften des Knallsilbers. Er ist ebenso explosiv, löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten genau wie Knallsilber in schönen feinen Nadeln wieder aus. Eine Silberbestimmung des umkrystallisirten Salzes gab die für Knallsilber berechnete Menge (72 %) an Silber.

0,3180 Grm. gaben 0,3044 Grm. AgCl oder 0,229 Grm. Ag, entsprechend 72,0 %.

Lässt man den andern Theil der Aetherlösung ungefähr 10 Minuten stehen und schüttelt dann mit Silberlösung, so erhält man nicht weisses Knallsilber, sondern das rothe Silbersalz der Isocyanursäure. Trennt man die wässrige Flüssigkeit, in welcher das rothe Silbersalz suspendirt ist vom darüber schwimmenden Aether, so giebt dieser beim Verdunsten das zweite Spaltungsprodukt, die Isocyanilsäure. Es hat sich somit die Knallsäure in der kurzen Zeit vollständig in die beiden Körper umgesetzt. Wie schon oben bemerkt, findet bei dieser Umsetzung Wärmeentwicklung statt, welche zuweilen sogar ein Sieden des Aethers veranlasst. Ich zweifle nicht daran, dass auch in der ätherischen Lösung, welche Ehrenberg durch Einwirkung trockner Salzsäure auf trocknes Knallquecksilber[1]) erhielt, Knallsäure zugegen ist, und dass sich dieselbe ebenso hätte nachweisen lassen. Merkwürdig ist aber immerhin, dass diese Knallsäurelösung beim Eintragen in Ammoniak andere Produkte (Isofulminursäure und Isofulminuramid) liefert, als eine gleiche, allerdings wasserhaltige, Lösung beim län-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **30**, 42.

geren Stehen oder beim Einleiten von Ammoniak (Isocyanursaures Ammon, Seite 9.)

Erwähnt sei hierbei noch des Versuches einer synthetischen Darstellung der Knallsäure oder ihrer Isomeren, und zwar aus Monochloracetonitril und salpetrigsaurem Silber nach der Gleichung: $CH_2 . Cl . CN + Ag NO_2 = CH_2 . NO_2 . CN + Ag Cl$. Frisch bereitetes salpetrigsaures Silber wurde zuerst in kleiner Menge mit etwas Monochloracetonitril behandelt. Beim gelinden Erwärmen begann heftige Reaction unter Abscheidung von Chlorsilber. Das Produkt wurde mit Aether ausgezogen, und dieser verdunstet. Der Rückstand, von heftig zu Thränen reizendem Geruch wurde bald fest und krystallinisch, war indess zu irgend einer Untersuchung zu gering. Der Versuch wurde nun mit grösseren Mengen wiederholt, wobei das Monochloracetonitril noch mit dem gleichen Volumen Aether gemischt wurde. Trotz dieser Verdünnung wurde die Reaction so heftig, dass der Kolben platzte und sämmtliches Material verloren ging. Wegen Mangels an dem nur schwer zu beschaffenden Material musste ich von weiteren Versuchen abstehen; doch werden dieselben von anderer Seite unter Zuhilfenahme der polymeren gechlorten Acetonitrile fortgesetzt.

In Nachstehendem gebe ich noch eine kurze Zusammenstellung der wesentlichsten Eigenschaften und Unterschiede der bis jetzt bekannten 16 mehr oder weniger von einander verschiedenen Körper von der einfachsten empirischen Zusammensetzung HC NO, hoffend, dass dieses Schema bei dem jetzt gehäuften Material nicht ohne Nutzen sein wird.

1) a. Gewöhnliche Cyansäure (Carbimid, Isocyansäure), CO . NH.

Farblose, flüchtige Flüssigkeit.

b. Cyamelid.

Amorph, unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren.

c. Normale Cyansäure, CN . OH.

Nur in ihren Aethern bekannt.

2) Knallsäure, $C_2N_2O_2H_2$.

Bildet primäre und secundäre Salze, ist im freien Zustand nicht beständig. Zersetzt sich sehr schnell in zwei Säuren von der gleichen empirischen Zusammensetzung.

3) Nitroacetonitrile[1]), $CH_2.NO_2.CN$.

Krystallisirt, schmilzt bei 40°, ist leicht löslich in Alkohol, bildet in Wasser ölige Tropfen.

Ein polymeres Nitroacetonitril ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, löslich in kochendem Wasser. Schmelzpunkt 216. Reagirt sauer.

4) Cyanamidokohlensäure[2]), $CN.NH.CO_2H$.

Im freien Zustand nicht bekannt. Bildet Salze der Formel $Me_2C_2N_2O_2$ (jedoch keine der Schwermetalle).

5) Fulminursäure, $C_3N_3O_3H_3$.

Nur primäre Salze bekannt. Undeutlich krystallinisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich, verpufft bei 145°. Zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Kohlensäure und Ammoniak. Liefert beim Kochen mit ammoniakalischer Kupferlösung, dunkelblaue in Wasser unlösliche Prismen. Das fulminursaure Silber bildet lange, dünne, seidenglänzende Nadeln, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Fulminursaures Ammon aus Wasser gut krystallisirend. Das Bleisalz ist weiss, leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser.

6) Cyanursäuren, $C_3N_3O_3H_3$.

a. Cyanursäure (Tricarbimid) $C_3N_3O_3H_3+2H_2O$.

Krystallisirt aus Wasser in monoklinen Säulen, aus concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure in wasserfreien Quadratoctaëdern. Löst sich in 40 Thln. Wasser und in 300 Thln. Alkohol von 22°. Dreibasisch, bildet aber vorzugsweise primäre und secundäre Salze. Liefert beim Er-

[1]) Steiner, Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 782.

[2]) Meyer, Journ. f. prakt. Chem [2] **18**, 419.

hitzen Cyansäure. Giebt beim Erwärmen mit Natronlauge feine, beim Erkalten wieder verschwindende Nadeln von $Na_3C_3N_3O_3$.[1]) Die schwach ammmoniakalische Lösung giebt mit ammoniakalischer Kupferlösung beim Erwärmen ein amethystfarbenes, schwerlösliches Salz.

b. α-Cyanursäure, $C_3N_3O_3H_3 + H_2O$.[2])

Kleine Nadeln, krystallisirt aus Salpetersäure ohne Wasser. Sublimirt ohne zu schmelzen. Löslich in 180 Thln. Alkohol von 22°, unlöslich in Aether.

c. β-Cyanursäure.[3])

Leichter löslich in Alkohol und Wasser, sonst wie vorige.

d. Cyanilsäure, $C_3N_3O_3H_3 + 2H_2O$.[4])

Krystallisirt aus Wasser in breiten Blättern, aus Salpetersäure in vierseitigen Prismen. Giebt beim Erhitzen Cyansäure. Mit Ammoniak neutralisirt, giebt sie mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag.

e. Normale Cyanursäure.

Nur in ihren Aethern bekannt.

7) α-Isofulminursäure, $C_3N_3O_3H_3$.[5])

Nur primäre Salze bekannt. Undeutlich krystallinische Masse, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Schmilzt nicht. Das Silbersalz ist weiss, in kochendem Wasser sehr schwer, in kaltem fast gar nicht löslich, bildet aus heissem Wasser krystallisirt, kleine Nadeln. Mit ammoniakalischer Kupferlösung giebt sie keine schwerlösliche Verbindung, mit Blei- und Quecksilbersalzen keine Niederschläge. Das Ammoniumsalz ist sehr leicht löslich, schwer krystallisirbar.

[1]) Hofmann, Ber. Berl. chem. Ges. **3**, 770.
[2]) Herzig, das. **12**, 170.
[3]) Herzig, ebendas.
[4]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. **10**, 34.
[5]) Ehrenberg, Journ. f. prakt. Chem. [2] **30**, 38.

8) β-Isofulminursäure, $2\,C_3N_3O_3H_3 + 5\,H_2O$.
(Scholvien.)

Ist in 32 Thln. Wasser von 10° und 15 Thln. Alkohol von 15° löslich. Sie krystallisirt mit Wasser und verwittert an der Luft. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 188°, die wasserfreie bei 196°. Aus Salzsäure krystallisirt sie unverändert aus. Verhält sich im Uebrigen wie α-Isofulminursäure.

9) Isocyanursäure, $C_3N_3O_3H_3 + 3\,H_2O$.
(Scholvien.)

Liefert primäre, secundäre und tertiäre, gefärbte Salze. Leicht löslich in Alkohol, Aether, lauwarmem Wasser, schwerer in kaltem Wasser. Schmilzt bei 81°, explodirt, entwässert bei 106°. Das Silbersalz ist zinnoberroth, explosiv, das Bleisalz gelb, das Quecksilbersalz orangegelb. Mit Ammoniak liefert die Säure ein primäres, in Wasser unlösliches und ein secundäres, leicht lösliches Salz, mit Kalium ein tertiäres gelbes Salz. Ammoniakalische Kupferlösung giebt einen dunkelgrünen Niederschlag. Mit Salzsäure liefert die Säure Hydroxylamin. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich. Die krystallwasserhaltige Säure geht bei längerem Stehen in β-Isofulminursäure über.

10) Isocyanilsäure (CNOH).
(Scholvien.)

Liefert unbeständige Salze. Löst sich schwer in kaltem Wasser (1 : 400) sehr leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether. Schmilzt nicht beim Erhitzen. Wird durch Kochen mit Wasser oder Salzsäure nicht zersetzt. Liefert mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag, wohl aber, wie die Cyanilsäure, auf Zusatz von Ammoniak. Ammoniakalische Kupferlösung giebt keine Verbindung. Kochen mit Kalilauge wirkt unter Bildung eines dunkel-violetten, in Wasser mit rother Farbe löslichen Kalisalzes heftig ein.

Einwirkung von Schwefelharnstoff auf Knallquecksilber.

Nach Ehrenberg's[1]) Untersuchung liefert Rhodanammonium mit Knallquecksilber analog den Chloralkalien, allerdings viel leichter, Fulminursäure. Es blieb zu ermitteln, in welcher Weise die Einwirkung des isomeren Schwefelharnstoffes auf Knallquecksilber verlaufen würde.

Schon Carstanjen und Ehrenberg wiesen in einer früheren Abhandlung[2]) auf diese Reaction hin.

Feuchtes Knallquecksilber wurde in kleinen Mengen in eine warme, concentrirte Lösung von Schwefelharnstoff eingetragen. Die ersten Portionen lösen sich ohne Gasentwicklung klar auf, die Temperatur steigt und bei weiterem Eintragen tritt starke Entwicklung von Kohlensäure ein. Die Reaction wird meist so heftig, dass die Flüssigkeit zum Sieden kommt und sehr oft aus dem Kolben herausschäumt. In diesem Falle wurde mit dem Eintragen neuer Portionen von Knallquecksilber gewartet, bis sich die Flüssigkeit etwas abgekühlt hatte. Als die Einwirkung des Knallquecksilbers nachliess, wurde mit dem weiteren Eintragen aufgehört. Am Boden des Gefässes schied sich ein schweres gelbes Oel ab und die Flüssigkeit war durch rothes, zuweilen auch schwarzes, Schwefelquecksilber gefärbt. Gegen Ende der Einwirkung tritt oft, wenn die erste, stürmische Kohlensäureentwicklung vorüber war, und man die Flüssigkeit stehen liess, eine Nachreaction ein unter Auftreten eines zu Thränen reizenden Geruches. Giebt man in diesem Falle nicht sofort kaltes Wasser zu, so werden nach dem Abkühlen keine krystallinischen Produkte erhalten.

Die gewonnene, noch heisse Flüssigkeit wurde von dem Schwefelquecksilber und dem am Boden schwimmenden Oel abfiltrirt. Beim Erkalten scheidet sich eine neue Menge des Oeles ab, zugleich aber auch ein prachtvoll in Nadeln krystallisirendes Produkt. Es sei hier gleich angeführt, dass die von diesen Produkten abgegossenen Mutterlaugen grosse

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **30**, 64.
[2]) Das. [2] **25**, 232.

Mengen von Harnstoff enthielten. Aus den im Laufe der Arbeit gesammelten Mutterlaugen konnte eine ziemliche Menge Harnstoff erhalten werden, in reiner Form allerdings nur nach sehr häufigem Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol. Das im Kolben zurückgebliebene Oel war in viel kochendem Wasser löslich und schied sich beim Erkalten theilweise wieder als Oel, zum grössten Theil aber in schönen Nadeln ab. Man hat es ziemlich in der Hand, mehr oder weniger dieses leicht schmelzenden und schwerer löslichen Körpers zu erhalten, indem sich beim Eintragen von viel Knallquecksilber reichliche Mengen desselben bilden. Bei einem Ueberschuss von Schwefelharnstoff entstehen nur leicht lösliche Produkte, sodass der Körper meist in Lösung bleibt. Es wurde versucht, den offenbar schwerer löslichen und unter Wasser zu einem Oel geschmolzenen Körper von dem andern, leichter löslichen zu trennen und zwar durch häufiges unvollständiges Auflösen und Auskrystallisiren. Es gelang so mit grosser Mühe zwei Körper zu erhalten, von denen der eine, in Wasser leichter lösliche, ungefähr bei 128—130°, der andere, in Wasser schwer lösliche bei 73—75° schmolz.

Das leicht lösliche Salz sowohl, wie auch das schwerlösliche gaben in heisser, wässriger Lösung mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure unter Abscheidung von Rhodanwasserstoff einen schweren, weissen, schön krystallinischen Niederschlag. Die Vermuthung, dass dieses Salz die von Maly[1]) dargestellte Verbindung von Schwefelharnstoff und Quecksilberchlorid $(CSN_2H_4)_2$ Hg Cl_2 sein könne, bestätigte sich, und zwar lieferten sowohl das leicht schmelzende, als auch das schwer schmelzende rhodanwasserstoffsaure Salz dasselbe Produkt.

Die Quecksilber- und Chlorbestimmung der aus concentrirter Salzsäure und Wasser umkrystallisirten salzsauren Salze ergab folgende Zahlen:

I. Aus 75—80° schmelzendem rhodanwasserstoffsaurem Salz:

0,4663 Grm. Substanz gaben 0,2188 Grm. Hg und 0,3142 Grm. AgCl oder 0,07765 Grm. Cl, entsprech. 46,9 % Hg und 16,8 % Cl.

---

[1]) Maly, Ber. Berl. chem. Ges. 9, 172, und Claus, das. 9, 226.

0,4520 Grm. Subst. gaben 0,2134 Grm. Hg, entsprech. 47,2 %.
1,0455 „ „ „ 0,7066 „ AgCl oder 0,1746 Grm. Cl, entsprech. 16,7 % Cl.

II. Aus 125—130° schmelzenden rhodanwasserstoffsaurem Salz:

0,6218 Grm. Subst. gaben 0,2919 Grm. Hg und 0,4262 Grm. AgCl oder 0,10534 Grm. Cl, entsprech. 46,94 % Hg und 16,9 % Cl.
0,4083 Grm. Subst. gaben 0,2795 Grm. AgCl oder 0,0689 Grm. Cl, entsprech. 16,9 %.

Berechnet für $(CSN_2H_4)_2 . HgCl_2$.		Gefunden. I.		II.	
Hg	47,20 %	46,9	47,2	46,94	—
Cl	16,78 „	16,8	16,7	16,9	16,9

Das direct aus Schwefelharnstoff und Quecksilberchlorid dargestellte und aus Salzsäure umkrystallisirte Salz unterscheidet sich in keiner Weise von dem aus dem rhodanwasserstoffsauren Salz mit Salzsäure erhaltenen.

Das Hauptprodukt der Einwirkung von Schwefelharnstoff auf Knallquecksilber ist somit ein Gemisch verschieden zusammengesetzter Doppelverbindungen von Schwefelharnstoff und Rhodanquecksilber, die sich durch Umkrystallisiren kaum trennen lassen und wahrscheinlich analog den bekannten Quecksilberchloridverbindungen $(CSN_2H_4)_2 . HgCl_2$ und $(CSN_2H_4)_4 . HgCl_2$ zusammengesetzt sind. Ausserdem entstehen, wie schon angeführt, Kohlensäure, Schwefelquecksilber und Harnstoff.

Die Resultate vorstehender Untersuchungen sind, kurz zusammengefasst, folgende:

1) Aus einer Lösung von Knallnatrium wird durch verdünnte Schwefelsäure freie Knallsäure abgeschieden, deren Existenz in freiem Zustande durch Darstellung ihres Silbersalzes constatirt wurde.

2) Die Knallsäure ist unbeständig und zersetzt sich in ätherischer Lösung nach kurzer Zeit in zwei Säuren, welche mit ihr gleiche empirische Zusammensetzung haben.

3) Die eine dieser Säuren, die Isocyanursäure, liefert gefärbte Salze mit ein, zwei und drei Atomen Metall, giebt mit Salzsäure eingedampft, Hydroxylamin, mit Kalilauge

Ammoniak. Sie ist krystallwasserhaltig und geht bei längerem Stehen freiwillig in eine isomere einbasische Säure, die β-Isofulminursäure über, welche durch Salzsäure keine Veränderung erleidet.

4) Das zweite Zersetzungsprodukt, die Isocyanilsäure liefert unbeständige Salze. Sie wird durch Salzsäure nicht verändert. Kochende Kalilauge wirkt energisch ein unter Bildung einer der Uroxansäure isomeren Säure, welche ein dunkel-violettes Kaliumsalz bildet.

5) Schwefelharnstoff liefert durch Wechselwirkung mit Knallquecksilber, Schwefelharnstoff-Rhodanquecksilber Kohlensäure, Schwefelquecksilber und Harnstoff.

Zum Schluss sage ich noch Herrn Professor Weddige für das stete Interesse, welches er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen wärmsten Dank.

Leipzig, Universitätslaboratorium, April 1885.